

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-69631

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 9/02	A			
	B			
C 0 8 K 9/02	KCN			
H 0 1 B 1/00	D	7244-5G		
1/08				

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-278224	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)11月8日	(72)発明者	藤井 秀世 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-159678	(72)発明者	横山 正和 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
(32)優先日	平5(1993)6月29日	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 薄片状導電性酸化亜鉛及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 アルミニウムを亜鉛原子1モル当たり0.0001~0.3モル含有してなる平均厚みが0.1~2μm、平均粒径が1~100μmで、アスペクト比が3~100の薄片状酸化亜鉛表面にアンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属酸化物の少なくとも1種を、亜鉛原子1モル当たり0.00005~0.05モル被着してなる薄片状導電性酸化亜鉛。

【効果】 薄片の比抵抗が $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の高導電性で白色系の薄片状導電性酸化亜鉛を提供可能とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを亜鉛原子1モル当り0.0001～0.3モル含有してなる平均厚みが0.1～2 μ m、平均粒径が1～100 μ mで、アスペクト比が3～100の薄片状酸化亜鉛表面に、アンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属酸化物の少なくとも1種を、亜鉛原子1モル当り0.00005～0.05モル被着してなる薄片状導電性酸化亜鉛。

【請求項2】 薄片の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の薄片状導電性酸化亜鉛。

【請求項3】 亜鉛原子1モル当り0.0001～0.3モルのアルミニウムとなる亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液と、ヘキサメチレンテトラミン溶液及び／又は尿素溶液を熱水中に等比量で添加し、加水分解を終始、PH5.5～7.5に維持して薄片状塩基性亜鉛系共沈物を生成した後、該薄片にアンチモン、インジウム、セリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属の水溶性化合物の少なくとも1種を、金属原子として亜鉛原子1モル当り0.00005～0.05モルの割合で添加することにより薄片状塩基性亜鉛系共沈物の表面に被着せしめ、その後還元性雰囲気下で焼成することを特徴とする薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法。

【請求項4】 亜鉛原子1モル当り0.0001～0.3モルのアルミニウムとなる亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液と、ヘキサメチレンテトラミン溶液及び／又は尿素溶液を熱水中に等比量で添加し、加水分解を終始、PH5.5～7.5に維持して薄片状塩基性亜鉛系共沈物を生成した後、固液分離し、次いで該薄片を焼成し薄片状酸化亜鉛とした後、該薄片にアンチモン、インジウム、セリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属の水溶性化合物の少なくとも1種を、金属原子として亜鉛原子1モル当り0.00005～0.05モルの割合で添加することにより薄片状酸化亜鉛の表面に被着せしめ、その後還元性雰囲気下で焼成することを特徴とする薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法。

【請求項5】 金属原子を表面に被着後の薄片状塩基性亜鉛系共沈物の焼成が、酸化雰囲気下に昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分} \sim 10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で10分～10時間仮焼した後、更に還元性雰囲気下 $700^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で10分～3時間焼成することを特徴とする請求項3記載の薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法。

【請求項6】 薄片状塩基性亜鉛系共沈物の焼成が、酸化雰囲気下に昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分} \sim 10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で10分～10時間焼成することを特徴とする請求項4記載の薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法。

【請求項7】 還元性雰囲気下の焼成条件が温度 $700^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で10分～3時間焼成することを特徴とす

る請求項4記載の薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法。

【請求項8】 薄片の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項3～7記載いずれかの薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は薄片状の導電性酸化亜鉛に関する。詳しくは、導電性に優れた白色系の薄片状酸化亜鉛及びその製造方法に関する。より詳しくは、絶縁性の各種樹脂や塗料に対し添加することにより導電性を付与して、例えば帯電防止に優れたICトレイ、包材、塗料等の用途、さらにはプラスチック、紙及び布等の導電性付与剤として利用できる薄片状導電性酸化亜鉛及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、各種樹脂や塗料などに導電性を付与する目的より導電性粉末が充填材として使用されている。また該導電性粉末も基体に任意に着色しうる点より白色の導電性粉末が要望されており、さらに最近では低添加量で有効な導電性を付与しうる目的より針状や強度の高い板状の導電性粉末が要望されている。かかる要望に応えるものとして特開平3-28125号公報には「亜鉛酸アルカリ化合物並びに錫、ガリウム、インジウム及びアルミニウムで構成される群の少なくとも1種の金属の水溶性金属化合物を含有する溶液において、アルカリ／亜鉛のモル比が5～30となるように苛性ソーダ又は苛性カリを添加することにより針状の酸化亜鉛を得る方法」が記載されている。また特開平3-60429号には「3価及び／又は4価の金属原子をZn原子1モル当り0.0001～0.1モル含有し、粉体の体積固有抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ粉体の形状がアスペクト比3～400の針状または板の長径／厚さの比が10～1000の板状である酸化亜鉛系導電性粉末」が記載されている。更に特開平4-26514号には「Znイオンを0.5～2.0モル含有し、かつ3価及び／又は4価の金属原子をZn原子1モル当り0.0001～0.1モル含有するpHが0.5～2.0の水溶液を調製した後、この水溶液に亜鉛原子1モル当り0.1～4.0モルの塩基を加え、かつ該水溶液のpHを4.0～6.5に調整し、次いで $80 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱して沈澱物を形成させた後、該沈澱物を還元性雰囲気下 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成する板状導電性酸化亜鉛の製造方法」が記載されている。これらは何れも酸化亜鉛にAl、Ga、Sn等のドーピング剤を添加し酸化亜鉛の体積固有抵抗を下げるものであり、それぞれの方法に於いてかなりの効果を得ているが、より体積固有抵抗値が低く強度の高い薄片状酸化亜鉛の出現が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる事情下に鑑み、

本発明者等は白色、薄片状の特性は保持しつつ、より優れた導電性を有する薄片状酸化亜鉛を得るべく鋭意検討した結果、酸化亜鉛に対するAl、Sn等の金属を特定方法により添加、存在せしめる場合には従来法に比較し、優れた導電性を有する白色系の薄片状導電性酸化亜鉛が得られること、さらにこのものを特定の方法で焼成する場合には導電性の改良はもとより優れた強度を有する白色系の薄片状導電性酸化亜鉛が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、アルミニウムを亜鉛原子1モル当り0.0001~0.3モル含有してなる平均厚みが0.1~2 μ m、平均粒径が1~100 μ mで、アスペクト比が3~100の薄片状酸化亜鉛表面に、アンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属或いは金属化合物の少なくとも1種を、亜鉛原子1モル当り0.00005~0.05モル被着してなる薄片状導電性酸化亜鉛を提供するにある。

【0005】また本発明は、亜鉛原子1モル当り0.0001~0.3モルのアルミニウムとなる亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液と、ヘキサメチレンテトラミン溶液及び/又は尿素溶液を熱水中に等比量で添加し、加水分解を終始、PH5.5~7.5に維持して薄片状塩基性亜鉛系共沈物を生成した後、該薄片にアンチモン、インジウム、セリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属の水溶性化合物の少なくとも1種を、亜鉛原子1モル当り0.00005~0.05モルの割合で添加することにより薄片状塩基性亜鉛系共沈物の表層に被着せしめ、その後還元性雰囲気下で焼成すること

を特徴とする薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法を提供するものである。

【0006】さらに本発明は、亜鉛原子1モル当り0.0001~0.3モルのアルミニウムとなる亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液と、ヘキサメチレンテトラミン溶液及び/又は尿素溶液を熱水中に等比量で添加し、加水分解を終始、PH5.5~7.5に維持して薄片状塩基性亜鉛系共沈物を生成した後、固液分離し、次いで該薄片を焼成し薄片状酸化亜鉛とした後、該薄片にアンチモン、インジウム、セリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属の水溶性化合物の少なくとも1種を、亜鉛原子1モル当り0.00005~0.05モルの割合で添加することにより薄片状酸化亜鉛の表層に被着せしめ、その後還元性雰囲気下で焼成すること

を特徴とする薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法を提供するものである。

【0007】また、本発明は、上記の金属原子を表層に被着後の薄片状塩基性亜鉛系共沈物の焼成を、酸化雰囲気下に昇温速度1 $^{\circ}$ C/分~10 $^{\circ}$ C/分、800 $^{\circ}$ C~1000 $^{\circ}$ Cの温度で10分~10時間仮焼した後、更に還元

性雰囲気下700 $^{\circ}$ C~850 $^{\circ}$ Cで10分~3時間焼成することを特徴とする薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法を提供するものである。

【0008】また、本発明は、薄片状塩基性亜鉛系共沈物の焼成後、これに上記金属の水溶性化合物を被着し、還元性雰囲気下で焼成する方法に於いて、薄片状塩基性亜鉛系共沈物の焼成が、酸化雰囲気下に昇温速度1 $^{\circ}$ C/分~10 $^{\circ}$ C/分、800 $^{\circ}$ C~1000 $^{\circ}$ Cの温度で10分~10時間焼成し、還元性雰囲気での焼成が、温度700 $^{\circ}$ C~850 $^{\circ}$ Cで10分~3時間焼成することを特徴とする薄片状導電性酸化亜鉛の製造方法を提供するものである。

【0009】以下本発明を詳しく説明する。本発明に於いて薄片状導電性酸化亜鉛は、アルミニウムを亜鉛原子1モル当り0.0001~0.3モル含有してなる平均厚みが0.1~2 μ m、平均粒径が1~100 μ mで、アスペクト比が3~100の薄片状酸化亜鉛表面に、アンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属或いは金属化合物の少なくとも1種を、亜鉛原子1モル当り0.00005~0.05モル被着してなる。

【0010】薄片状導電性酸化亜鉛は通常、亜鉛塩溶液に沈殿剤を加え薄片状の塩基性亜鉛塩を薄片状酸化亜鉛の前駆体として生成し、次いで該前駆体を還元焼成することにより製造される。その際、導電性を向上する目的より原子価数の異なる異種金属を酸化亜鉛に固溶して原子価制御をするが、一般的に該金属としてアルミニウムを使用する事は良く知られている。本発明の酸化亜鉛中に存在するアルミニウム量は亜鉛原子1モル当り0.0001~0.3モルの範囲であり、好ましくは0.001~0.1、より好ましくは0.005~0.05の範囲である。亜鉛イオンに対するアルミニウム原子が上記範囲外の場合には導電性が低下する。加えて本発明は該アルミニウムが薄片状酸化亜鉛中に実質的に均一に分散存在するものである。

【0011】また本発明の薄片状導電性酸化亜鉛は薄片厚みが約0.1 μ m~約2 μ m、好ましくは約0.2 μ m~約1.5 μ m、平均の大きさが約1~約100 μ m、好ましくは約5~約80 μ mである。薄片の厚みがこれより薄いと使用時に崩壊し所望とする形状維持が困難で、他方これより厚いと単位重量当たりの薄片数が減少して、導電性付与、或いは帯電防止効果が低下する。薄片の大きさがこれより大きいと使用時に崩壊し易く、これより小さいと薄片状導電性酸化亜鉛としての導電性付与、或いは帯電防止の効果は低減する。

【0012】本発明はアルミニウムを含有する薄片状酸化亜鉛の表面にアンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属化合物の少なくとも1種を、金属原子として亜鉛原子1モル当り約0.00005モル~約0.05モル、好ま

しくは約0.0001モル～約0.03モルが被着してなることを必須とする。理由は詳らかではないが、該金属をアルミニウムと共に酸化亜鉛中に酸化物として均一分散させても、導電性の改良効果は得られない。亜鉛原子に対する金属原子の被着量が0.00005モル未満の場合には導電性は向上せず、他方0.05モルを越えて被着させても増量に見合う導電性の改良効果はなく、金属種によっては着色を生じる場合がある。また、アンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンは何れも導電性を向上するが、就中、錫-アンチモン系が導電性改良効果に於いてより優れている。

【0013】このような本発明の薄片状酸化亜鉛の製造方法としては、亜鉛塩及びアルミニウム塩の共存溶液と、ヘキサメチレンテトラミン溶液及び／又は尿素溶液を熱水中に等比量で添加し、加水分解を終始、PH5.5～7.5に維持して薄片状塩基性亜鉛系共沈物を生成した後、該薄片にアンチモン、インジウム、セリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属の水溶性化合物の少なくとも1種を、金属原子として亜鉛原子1モル当り0.00005～0.05モルの割合で加え、加水分解により薄片状塩基性亜鉛系共沈物の表層に被着せしめ、その後還元性雰囲気下で焼成する方法が挙げられる。更には薄片状塩基性亜鉛系共沈物を焼成した薄片状酸化亜鉛にアンチモン、インジウム、セリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属の水溶性化合物の少なくとも1種を、金属原子として亜鉛原子1モル当り0.00005～0.05モルの割合で加え、加水分解により薄片状酸化亜鉛の表層に被着せしめ、その後還元性雰囲気下で焼成する方法が挙げられる。

【0014】本発明で用いられる亜鉛塩としては特に限定されないが、水溶性の亜鉛塩、例えば塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等が使用される。またアルミニウム塩としても水溶性のアルミニウム塩、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、アンモニウム明礬等が使用される。本発明の実施に於いて亜鉛塩とアルミニウム塩は亜鉛原子1モル当たり約0.0001～約0.3モルの範囲になるよう混合し、共存溶液となす。

【0015】次いで亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液はヘキサメチレンテトラミン溶液及び／又は尿素溶液とを攪拌下の約100℃の熱水中に一定量比で同時に添加し反応pHが約5.5～約7.5の範囲に維持しつつ加水分解と中和析出反応をさせることにより、析出する薄片状塩基性亜鉛塩中にアルミニウムが均一に分散する薄片を得る。亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液とヘキサメチレンテトラミン溶液及び／又は尿素溶液を予め混合し、pHを約5.5～約7.5の範囲に調整した後、これを熱水中に投入し加水分解せしめ薄片状の塩基性亜鉛

塩を得る場合には、アルミニウムが反応析出した薄片中に均一に分散していない為か導電性の付与効果は上記亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液とヘキサメチレンテトラミン溶液等の沈殿剤を熱水中に一定量比で同時に添加し反応させる方法に比較し劣る。この沈殿剤としてのヘキサメチレンテトラミンや尿素は亜鉛塩とアルミニウム塩の共存溶液を中和させるに必要な化学量論量～約5倍量の範囲で使用される。

【0016】約100℃の熱水への亜鉛塩とヘキサメチレンテトラミン溶液等の添加時間は1時間以上、通常2～3時間で供し、更に該温度下にスラリーを1時間以上、通常2～3時間保持、熟成した後、室温以下に冷却する。熟成は攪拌継続下に更に長時間、例えば、約24時間～約48時間行っても良く、かかる処理は凝集粒を低減し、薄片を平滑にして薄片の大きさを揃える効果があり、収率向上に寄与する。また、製品の収率向上を目的に両溶液を添加終了後、アンモニア等を添加し該反応溶液のpHを約7.5～約8.1の範囲に調整し熟成処理することも可能である。

【0017】熟成処理後の溶液は、次いで固液分離、水洗、乾燥等の常法操作により、薄片状塩基性硫酸亜鉛の前駆体を得るが、固液分離した反応溶液に水溶性有機溶剤、例えば、低級アルコール類、多価アルコール類、低級エステル類、テトラヒドロフラン及び低級ケトン類等を添加し、希釈晶析する場合には更に収率の向上が図れ、且つ、排水中への金属イオンの低減も図れる。この水溶性有機溶剤は固液分離前に加えることもでき、アンモニア添加と同様に収率向上に寄与する。

【0018】本発明に於いて、上記方法の熟成処理により得られた薄片状塩基性硫酸亜鉛の前駆体は常法により乾燥する。一般的には、固液分離後の湿潤ケーキを有機溶剤及び／又は水に界面活性剤と共に分散し、スプレードライヤーやドラムドライヤー等で乾燥される。次いで乾燥後の前駆体は、そのまま、或いは必要に応じ非還元性雰囲気中で仮焼した後、還元性雰囲気下で焼成して薄片状導電性酸化亜鉛を製造する。仮焼温度並びに時間は前駆体中の水酸基や酸根等を熱分解し得る条件であれば良く、通常約800℃～約1000℃、約10分～約10時間、実施される。使用炉は通常、管状炉、箱型炉、キルン炉及びガス炉が使用できる。

【0019】還元性雰囲気下の焼成に於いて、その雰囲気として、例えば、水素、一酸化炭素及びアンモニア等のガスが挙げられる。また焼成によりこれらのガスを生成する副原料の尿素や炭素と共存させて処理することもできる。炭素としてはカーボンブラック、コークス、石炭及び木炭等が使用される。粉体の焼成温度は約700℃～約850℃、時間は約10分～約3時間、好ましくは約10分～約1時間の範囲で実施される。処理温度が約700℃下では充分な導電性が得られず、約850℃を越えて処理すると、金属亜鉛の析出が増して収率を減

じ、強度も低下する。焼成後、還元性雰囲気及び／又は非酸化性雰囲気を維持する為に、窒素やアルゴン等の不活性ガスを系内に導入しつつ室温に冷却する。このようにしてアルミニウムを均一に薄片中に分散した薄片状酸化亜鉛を得ることができる。

【0020】本発明の前駆体（薄片状塩基性亜鉛系共沈物）の仮焼に際し、仮焼条件として、まず酸化雰囲気下に昇温速度約1℃/分～約10℃/分、好ましくは約1℃/分～約3℃/分、約800℃～約1000℃の温度で約10分～約10時間仮焼した後、還元性雰囲気下約700℃～約850℃で焼成することが導電性はもとより、強度に優れた薄片状導電性酸化亜鉛が得られることより特に推奨される。還元性雰囲気下の焼成の前に、上記条件で酸化雰囲気での仮焼を実施することにより、故、焼成後の薄片強度が改良し得るのか詳らかではないが、前駆体からの水酸基や酸根等の分解がゆっくり生起し、このため前駆体結晶が変形、崩壊することなく焼成し得るためと推測される。

【0021】本発明に於いては上記方法に於いて得られた薄片状酸化亜鉛前駆体或いはそれ以降の工程より得られた薄片状酸化亜鉛を用い、該薄片状酸化亜鉛前駆体或いは薄片状酸化亜鉛に、アンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属或いは金属化合物の少なくとも1種を、亜鉛原子1モル当り0.00005～0.05モルの割合で金属塩溶液として加え、アンモニアによる加水分解で薄片状酸化亜鉛或いは前駆体の表面に水酸化物として被覆含有させ、その後還元性雰囲気下で焼成して製造する。

【0022】原料の金属の水溶性化合物は特に限定されるものではないが、普通には塩化アンチモン、弗化アンチモン、アンチモンイソプロポキシド、硝酸インジウム、硫酸インジウム、塩化インジウム、臭化インジウム、インジウムイソプロポキシド、硝酸セリウム、塩化セリウム、硫酸セリウム、酢酸セリウム、セリウムイソプロポキシド、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム、ガリウムイソプロポキシド、硫酸第一錫、硫酸第二錫、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、天化第二錫、錫イソプロポキシド、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウムイソプロポキシド、硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタン及びチタンイソプロポキシド等の金属の硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、有機酸塩及びアルコキシド等が挙げられる。これらは、水、又は適当に希釈した塩酸、硫酸、硝酸及び酢酸等の酸に溶解し、或いはメタノール、エタノール及びイソプロパノール等の水溶性アルコール類に溶解して供する事もできる。

【0023】被覆は薄片状酸化亜鉛前駆体を得る工程での熟成後のスラリー溶液にアンチモン、錫等の可溶性塩を添加使用し、アルカリ物質、例えばアンモニアによりPHを微調節しつつ実施してもよく、勿論上記熟成後の

スラリー溶液のPHが高い場合には可溶性塩のみを添加してもよく、スラリー溶液の最終PHが約7.5～約8.1の範囲で実施される。添加は溶液中に均一に分散するように実施すればよく、通常攪拌下約0.5ml/分～約10ml/分の速度で添加することが好ましいがこの限りではない。添加金属の加水分解反応を完了させる為、添加後の熟成は室温又は加温下、約1時間以上の熟成処理をすることが好ましい。また該被覆処理を複数回行っても良い。

【0024】このようにして薄片表面に、アンチモン、インジウム、セリウム、ガリウム、錫、ジルコニウム及びチタンから選ばれた金属酸化物の少なくとも1種を被着した薄片状酸化亜鉛或いは薄片状酸化亜鉛前駆体は次いで、非還元性～酸化性雰囲気下で仮焼した後、還元性雰囲気下で焼成することにより薄片状酸化亜鉛を得ることができる。この場合、仮焼及び焼成条件は上記したアルミニウム含有薄片状酸化亜鉛前駆体と同一範囲で実施すればよい。

【0025】

【発明の効果】以上詳述した本発明によれば操作が容易でかつ、薄片の比抵抗が $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の高導電性で、且つ高強度の白色系の薄片状酸化亜鉛の提供を可能としたもので、絶縁性の各種樹脂や塗料に対して導電性付与材として例えば、帯電防止を要求されるICトレー用、包材用、塗料用その他のプラスチック用途に、或いは、静電記録、通電記録、放電記録によるファクシミリ記録紙及び一般記録紙等の情報紙用途に、更には、繊維及び布等の帯電防止用途に好適に利用できるもので、その工業的価値は頗る大である。

【0026】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例及び比較例において用いた薄片の平均粒径は百個の薄片の（最大径+最小径）/2の値の平均値として求めたものであり、導電性粉末の比抵抗の測定は、温度23℃-湿度60%RH以下の室内に於いて測定した。またその表面抵抗の測定は、測定セルを温度23℃のシリカゲルデシケーター内に置いて測定した。また試料調整は以下の方法により行った。

【0027】比抵抗の測定：粉末試料1gを、銅製極板のピストン及び受け台を有する絶縁性シリンダー内に採り、100kg/cm²に加圧し、マルチメーター（V PAC 7413/Iwatsu Electric Co. Ltd社製）で極板の接触抵抗及び全抵抗を測定し、又、マイクロメーターで試料厚さを測定して、次の式により比抵抗を算出した。

比抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）＝〔（全抵抗－接触抵抗）×シリンダー断面積（ cm^2 ）〕/試料の厚さ（ cm ）

【0028】表面抵抗1の測定：7.5重量%ポリビニールアルコール（重合度約500/和光純薬社製）水溶液1gに、粉末試料0.16gを良く混練し、更に、超

音波処理を行って分散し、厚さ100 μ mのドクターブレードで難燃紙(紀州製紙社製)上に アプリーケーター塗工-乾燥処理して導電性情報紙を作製し、得られた導電性情報紙の表面抵抗を16008A測定セル/4329A高抵抗計(Yokogawa-Hewlett-Packard社製)、及び16008A測定セル/上記マルチメーターで測定した。

【0029】表面抵抗2の測定: ポリ塩化ビニール樹脂粉末100重量部(ペーストレジンPQHW: 重合度約1600/住友化学社製)、ジ-2-エチルヘキシルフタレート60重量部(和光純薬社製)及び安定剤3重量部(AC-111/旭電化社製)からなるコンパウンド1.03gを混練し、粉末試料1.17gを適当量のエチルアルコールと共に添加し更に混練して分散し、厚さ200 μ mのドクターブレードで剥離紙(大阪紙函社製)上にアプリーケーター塗工-乾燥-150℃、20分間成膜処理後、剥離して導電性ポリ塩化ビニールフィルムを作製し、得られた導電性フィルムの表面抵抗を16008A測定セル/4329A高抵抗計(Yokogawa-Hewlett-Packard社製)、及び16008A測定セル/上記マルチメーターで測定した。

【0030】強度の測定: 粉末試料0.5gを0.2%ヘキサメタ燐酸ナトリウム水溶液100mlにホモジナイザー(US-300Tg: 超音波分散器/リーズ&ノースラップ社製)により各々1分間と10分間分散処理し、次いで処理後の薄片の平均粒径を測定する事により、(10分間分散処理後の平均粒径/1分間分散処理後の平均粒径) \times 100(%)として薄片の強度を測定した。

【0031】実施例1

硫酸亜鉛七水和物($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ /和光純薬社製)86.7gと硫酸アルミニウム水和物($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$ /和光純薬社製)0.95gを脱イオン水に加熱溶解して140mlに、ヘキサメチレンテトラミン($C_6H_{12}N_4$ /和光純薬社製99%)2.2gと尿素($(NH_2)_2CO$ /和光純薬社製99%)35.2gを同様に溶解して140mlに調製した。500mlセパラブルフラスコに脱イオン水20mlをいれ、パドル攪拌翼で攪拌しつつ加熱して約98℃~約100℃の熱水とした。この熱水に攪拌しつつ調製済み溶液を2時間かけて2連装マイクロチューブポンプで調製容量比(140容量部/140容量部の等比流量)で並注した。並注開始後30分の反応スラリーのPH値は約5.7であった。並注完了後、溶液を攪拌しつつ加熱を継続し、熟成温度を約100℃~約102℃に2時間維持した後、室温以下の10℃に冷却し25%アンモニア水を加えPH値を約6.3から約8.1に調節して、更に、攪拌しつつ2時間熟成した。

【0032】次いで、該スラリー中に、塩化第一錫二水和物($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ /和光純薬社製)0.37

gと塩化アンチモン($SbCl_3$ /和光純薬社製)0.034gを、予め、2規定の塩酸水溶液に加熱溶解して調製した15ml溶液を攪拌しつつ約15分間で注加し、その後、更に1時間熟成した。この時のPHは約7.8であった。生成した薄片状前駆体スラリーを固液分離、脱イオン水300ml洗浄、エチルアルコール50ml置換し、エチルアルコールに1時間超音波分散処理後、スプレードライヤーで乾燥して、38.3gの薄片状前駆体を得た。

10 【0033】このようにして得た薄片状前駆体3.15gを箱型炉内に置いて、昇温速度100℃/時間で昇温し温度950℃ \times 5時間仮焼した後、木炭2gと共にバブリング付き空気シール系の管状炉内に移して、昇温速度200℃/時間で昇温し温度800℃ \times 0.5時間焼成した後、管内が減圧にならない程度に窒素を導入して室温に冷却し、2.0gの薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。

20 【0034】このようにして得られた薄片の厚みは約0.2 μ m、平均粒径約7 μ mで、収率は96%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=6.7 $\times 10^0 \Omega \cdot cm$ 、表面抵抗1=6.4 $\times 10^5 \Omega$ 、表面抵抗2=7.2 $\times 10^5 \Omega$ 、強度=81%であった。又、薄片のZn、Al、Sn、Sbの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モル、錫約0.005モル、アンチモン約0.0005モルの比率であった。

【0035】実施例2

30 実施例1において、ヘキサメチレンテトラミンと尿素をヘキサメチレンテトラミン44.4gに代えた他は、全く同様にし薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚み約0.2 μ m、平均粒径約7 μ mで、収率は98%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=1.1 $\times 10^1 \Omega \cdot cm$ 、表面抵抗1=5.7 $\times 10^5 \Omega$ 、表面抵抗2=8.1 $\times 10^5 \Omega$ 、強度=79%であった。又、薄片のZn、Al、Sn、Sbの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モル、錫約0.05モル、アンチモン約0.005モルの比率であった。

【0036】比較例1

40 実施例2において、得られた前駆体薄片に錫-アンチモンによる表層被覆処理を実施しない他は、全く同様に前駆体を沈澱生成及び分散乾燥して、34.0gの薄片状前駆体を得た。この前駆体3.15gを尿素2.5gと共にバブリング付き窒素シール系の管状炉内に置いて、昇温速度200℃/hで昇温し温度800℃30分間焼成した後、管内が減圧にならない程度に窒素を導入して室温に冷却し、2.25gの薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚みは約0.2 μ m、平均粒径約7 μ mで、収率は98%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=2.1 \times

11

$10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面抵抗 $1=9.0 \times 10^6 \Omega$ 、表面抵抗 $2=4.5 \times 10^6 \Omega$ 、強度 $=52\%$ であった。又、薄片のZn、Alの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モルの比率であった。

【0037】実施例3

実施例2において、塩化第一錫二水和物 0.37g を塩化第二錫水和物($\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /和光純薬社製) 6.86g に、塩化アンチモン 0.034g を 0.35g に代えた他は、全く同様にして薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚み約 $0.2\mu\text{m}$ 、平均粒径約 $7\mu\text{m}$ で、収率は 98% であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗 $=1.4 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面抵抗 $1=4.1 \times 10^5 \Omega$ 、表面抵抗 $2=7.8 \times 10^5 \Omega$ 、強度 $=61\%$ であった。又、薄片のZn、Al、Sn、Sbの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モル、錫約0.05モル、アンチモン約0.005モルの比率であった。

【0038】実施例4

実施例2において、塩化第一錫二水和物を硫酸第二錫($\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$:キシダ化学社製) 0.092g に、塩化アンチモンの量を 0.0069g に代え、これを $1\text{mol}/1$ 硫酸水溶液 15ml に加熱溶解して用いた他は同様にして薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚み約 $0.2\mu\text{m}$ 、平均粒径約 $7\mu\text{m}$ で、収率は 98% であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗 $=1.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面抵抗 $1=7.1 \times 10^6 \Omega$ 、表面抵抗 $2=2.2 \times 10^6 \Omega$ 、強度 $=76\%$ であった。また薄片のZn、Al、Sn、Sbの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モル、錫約0.001モル、アンチモン約0.0001モルの比率であった。

【0039】実施例5

実施例2において、塩化第一錫二水和物を硫酸亜鉛七水和物 0.87g に、塩化アンチモンを硝酸ガリウム八水和物($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /和光純薬社製) 0.006g に代えて、水に溶解して供した他は、全く同様にして薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚み約 $0.2\mu\text{m}$ 、平均粒径約 $7\mu\text{m}$ で、収率は 98% であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗 $=1.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面抵抗 $1=7.4 \times 10^6 \Omega$ 、表面抵抗 $2=2.5 \times 10^6 \Omega$ 、強度 $=75\%$ であった。また薄片のZn、Al、Gaの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モル、ガリウム0.0005モルの比率であった。

【0040】実施例6

実施例2において、塩化第一錫二水和物を硫酸チタン水

12

和物($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /キシダ化学社製) 1.09g に、塩化アンチモンを硫酸インジウム七水和物($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /和光純薬社製) 0.0049g に代えて、 $1\text{mol}/1$ 硫酸水溶液 15ml に加熱溶解して供した他は、全く同様にして薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚み約 $0.2\mu\text{m}$ 、平均粒径約 $7\mu\text{m}$ で、収率は 98% であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗 $=1.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面抵抗 $1=7.6 \times 10^6 \Omega$ 、表面抵抗 $2=2.3 \times 10^6 \Omega$ 、強度 $=75\%$ であった。又、薄片のZn、Al、Ti、Inの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モル、チタン約0.01モル、インジウム約0.00005モルの比率であった。

【0041】実施例7

実施例2において、塩化第一錫二水和物をオキシ塩化ジルコニウム八水和物($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /和光純薬社製 99%) 0.69g に、塩化アンチモンを硝酸セリウム六水和物($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /和光純薬社製 98%) 0.0073g に代え、 $1\text{mol}/1$ 硫酸水溶液 15ml に溶解調整して供した他は、全く同様にして薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚み約 $0.2\mu\text{m}$ 、平均粒径約 $7\mu\text{m}$ で、収率は 98% であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗 $=1.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面抵抗 $1=7.4 \times 10^6 \Omega$ 、表面抵抗 $2=2.4 \times 10^6 \Omega$ 、強度 $=75\%$ であった。又、薄片のZn、Al、Zr、Ceの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モル、ジルコニウム約0.007モル、セリウム約0.00006モルの比率であった。

【0042】実施例8

実施例2において、硫酸アルミニウム水和物を 1.9g に代えた他は全く同様にして薄片状前駆体を沈殿生成した。並注開始30分後の反応スラリーを分取して分析した所、PHは約5.8であった。該スラリー中より3ヶの薄片を採集し薄片表面のSEM-EDX(走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線マイクロアナライザー)分析の結果、薄片表面から均一にAlを検出した。

【0043】実施例9

実施例1において、得られた薄片状前駆体を環状炉内に置いて、昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し温度 $775^\circ\text{C} \times 3$ 時間仮焼し、続けて昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し $1000^\circ\text{C} \times 5$ 分間焼成した他は全く同様にして薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片は厚み約 $0.2\mu\text{m}$ 、平均粒径約 $7\mu\text{m}$ で、収率は 98% であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗 $=1.5 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面抵抗 $1=7.4 \times 10^6 \Omega$ 、表面抵抗 $2=2.4 \times 10^6 \Omega$ 、強度 $=73\%$ であった。

【0044】比較例2

実施例1において、500mlセパラブルフラスコ中の20ml水に代えて、硫酸亜鉛七水和物と硫酸アルミニウム水和物を溶解して160mlに調製し、約98℃～約100℃に加熱、攪拌しつつ沈澱剤水溶液（ヘキサメチレンテトラミンと尿素）を注加した他は、全く同様に高温熱成、アンモニアPH微調節及び低温熱成して前駆体を沈澱生成した。次いで、被覆処理をしない他は、全く同様に分散乾燥、仮焼及び還元焼成して淡黄色の薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片の厚みは約0.5μm、平均粒径約17μmで、収率は98%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=2.7×10³Ω・cm、表面抵抗1=1.8×10⁸Ω、表面抵抗2=1.3×10⁸Ω、強度=61%であった。また薄片のZn、Alの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モルの比率であった。注加開始30分後の反応スラリーを分取して分析した所、PH値は約5.3であった。

【0045】比較例3

実施例1において、500mlセパラブルフラスコ中の20ml水に代えて、硫酸亜鉛七水和物、硫酸アルミニウム水和物及び沈澱剤を稀硫酸で、PH約3（PH4以上では沈澱生成）の300ml溶液に調製した後、約98℃～約100℃に加熱、高温熱成、アンモニアPH微調節及び低温熱成して前駆体を沈澱生成し、被覆処理をしない他は全く同様に分散乾燥、仮焼及び還元焼成して薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片の厚みは約1μm、平均粒径約50μmで、収率は97%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=4.7×10³Ω・cm、表面抵抗1=2.8×10⁸Ω、表面抵抗2=3.1×10⁸Ω、強度=53%であった。また薄片のZn、Alの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モルの比率であった。注加開始30分後の反応スラリーを分取して分析した所、PH値は約5.3であった。

【0046】比較例4

実施例2において、500mlセパラブルフラスコ中の20ml水に代えて、硫酸亜鉛七水和物及び硫酸アルミニウム水和物を稀硫酸に溶解して200mlに調製した液のPHは0.7であった。一方で、調製した沈澱剤水

溶液100mlを原料液に混合した所、沈澱を生成した。そのPHは5.4であった。その後、約98℃～約100℃に加熱、高温熱成、アンモニアPH微調節及び低温熱成して前駆体を生成、被覆処理をしない他は全く同様に分散乾燥、仮焼及び還元焼成して薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片の厚みは約0.2μm、平均粒径約10μmだが、1μm以下の微粒を多く含有するもので、収率は97%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=4.7×10³Ω・cm、表面抵抗1=2.8×10⁸Ω、表面抵抗2=3.1×10⁸Ω、強度=63%であった。また薄片のZn、Alの蛍光X線分析を行った結果、亜鉛原子1モル当りアルミニウム0.01モルの比率であった。約100℃加熱30分後の反応スラリーを分取して分析した所、PH値は約5.6であった。

【0047】比較例5

実施例8において、原料の亜鉛塩及びアルミニウム塩をセパラブルフラスコに溶解して160mlとし、加熱して約100℃に維持した。この溶液を攪拌しつつ沈澱剤溶液140mlのみ添加した。並注開始30分後の反応スラリーを分取して分析した所、PHは約5.4であった。該スラリー中より3ヶの薄片を採集し薄片表面のSEM-EDX（走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線マイクロアナライザー）分析の結果、薄片表面からAlは検出できなかった。

【0048】実施例10

実施例1において、得られた薄片状前駆体を昇温速度20℃/分で昇温し1000℃×1時間仮焼し、次いで同様に還元処理して薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片の厚みは約0.3μm、平均粒径約7μmで、収率は96%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=6.1×10¹Ω・cm、表面抵抗1=6.3×10⁷Ω、表面抵抗2=7.3×10⁷Ω、強度=52%であった。

【0049】実施例11

実施例1において、仮焼後の還元焼成を同様に昇温し800℃×1.5時間実施して薄片状導電性酸化亜鉛を製造した。得られた薄片の厚みは約0.2μm、平均粒径約7μmで、収率は96%であった。薄片の比抵抗、表面抵抗及び強度を測定した所、各々、比抵抗=6.1×10⁰Ω・cm、表面抵抗1=6.3×10⁷Ω、表面抵抗2=7.3×10⁷Ω、強度=62%であった。